

# 高硫铝土矿的焙烧预处理

吕国志, 张延安, 鲍丽, 豆志河, 张伟光

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:** 采用回转窑对我国高硫铝土矿进行焙烧预处理, 考察了焙烧温度、焙烧时间对矿物中硫含量及氧化铝溶出性能的影响, 利用 SEM 和 XRD 技术对焙烧矿的微观形貌、晶型结构变化进行了分析, 并对高硫矿脱硫机理和焙烧机理作了探讨. 结果表明, 焙烧脱硫处理高硫型铝土矿是可行的, 焙烧温度为 750 °C、焙烧时间为 60 min 时, 焙烧矿中硫含量低于 0.7%, 达到我国氧化铝生产的工业要求; 焙烧矿在溶出温度 220 °C、溶出时间 60 min 的条件下, 氧化铝溶出率达到 97% 以上.

**关键词:** 高硫铝土矿; 回转窑焙烧; 脱硫; 溶出性能

**中图分类号:** TF803.21      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2008)05-0892-05

## 1 前言

我国高硫铝土矿现有储量约 1.5 亿吨, 但都没有在氧化铝工业生产中得以应用, 原因是铝土矿中的硫在溶出过程中会以  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等形态存在(溶出液中主要是  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 蒸发液中主要是  $\text{SO}_4^{2-}$ ), 造成铝酸钠溶液的铁污染, 从而影响溶出工艺. 同时, 硫化钠与铁反应生成可溶性的硫代铁络合物, 破坏了钢铁表面的钝化膜, 使其转变成活化状态. 二硫化钠和硫代硫酸钠与金属铁反应, 把铁氧化成二价铁, 促进了硫代络合物的生成. 因此, 这些形态的硫综合作用会加速钢在铝酸钠溶液中的腐蚀<sup>[1]</sup>.

如果解决了高硫铝土矿用于氧化铝生产中的脱硫问题, 将大大缓解氧化铝生产矿石资源紧张的问题. 国内外针对金属硫化物的处理、铝土矿焙烧及高硫铝土矿脱硫做了不少研究工作<sup>[2-10]</sup>, 文献[8]中所用的除硫方法是在溶出过程后续工艺中使用添加剂的湿法脱硫方式, 解决不了高硫铝土矿中的硫元素在溶出过程中的一些危害, 如对设备的腐蚀作用等, 且成本较高. 关于焙烧预处理对矿石中硫脱除效果及氧化铝生产溶出等后续工艺影响的报道很少.

本工作主要研究了焙烧预处理对铝土矿脱硫效果的影响、矿石经焙烧预处理后氧化铝的溶出情况及焙烧和溶出过程的相关反应机理.

## 2 实验

### 2.1 原料

实验所用铝土矿为国内某铁矿共生高硫型一水硬

铝石矿, 其化学成分如表 1 所示.

表 1 铝土矿主要化学成分

Table 1 Chemical composition of diaspore (% ,  $\omega$ )

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	LOI
59.16	7.15	12.68	1.82	3.17	0.43	0.22	15.33

铝石的 XRD 分析结果如图 1 所示, 主要成分为一水硬铝石, 另外还有一定量的针铁矿、高岭石和黄铁矿, 其中硫主要以黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )形式存在.

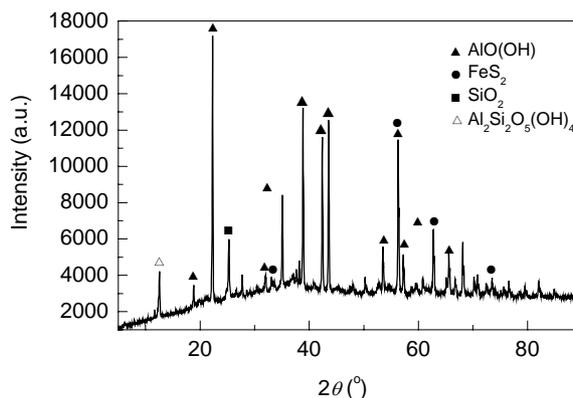


图 1 铝土矿样的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of bauxite ore sample

实验用的溶出液由国内某铝厂的种分母液和 NaOH(分析纯)及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(分析纯)配制而成, 组成为 Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub> 221 g/L, Na<sub>2</sub>O<sub>T</sub> 239 g/L, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 125 g/L.

### 2.2 焙烧脱硫实验

使用 SZK<sub>13</sub> 型回转窑对高硫铝土矿进行焙烧预处理, 考察不同焙烧温度(500~800 °C)、不同焙烧时间(20~120 min)对铝土矿中的硫含量与硫存在形态的影响, 并

考察焙烧预处理对铝土矿的相组成及微观结构的影响。

### 2.3 溶出实验

使用 WHFS-1 型反应釜对原矿与焙烧矿进行溶出实验, 溶出时间为 60 min, 石灰添加量为 5%。分别对溶出液和赤泥进行化学分析, 确定溶出液中  $Al_2O_3$  和  $Na_2O_k$  含量及赤泥中  $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  含量, 考察溶出温度对溶出液分子比  $\alpha_k$  和溶出率的影响。

溶出液分子比计算公式如下:

$$\alpha_k = [Na_2O_k] / [Al_2O_3] = 1.645 \times m_{Na_2O_k} / m_{Al_2O_3}, \quad (1)$$

### 2.4 物相及表面结构分析

用荷兰帕纳克公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪(铜靶)分析原矿及焙烧矿物相,  $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速率  $7^\circ/s$ 。矿石微观结构用 SSX-550 型扫描电子显微镜观测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 焙烧脱硫实验

焙烧时间和焙烧温度对铝土矿中硫含量的影响见图 2。由图可知, 焙烧前 40 min, 铝土矿中硫含量变化较大; 焙烧时间超过 60 min 后, 焙烧矿中硫含量变化趋于平稳; 焙烧温度  $750^\circ C$ 、焙烧时间 60 min 时, 焙烧矿中硫元素含量已低于 0.7%, 符合氧化铝工业生产要求。

采用焙烧预处理脱硫时, 焙烧产物之一以  $SO_2$  形式存在, 如果直接排出会对环境造成污染。结合氧化铝生产工艺特点, 本研究用氧化铝生产过程中的副产物赤泥

作为吸收介质回收  $SO_2$  气体。由于赤泥中含有一定量残碱, 综合利用难度大。采用赤泥吸收  $SO_2$  气体不仅吸收效率高, 而且可以中和赤泥中的残碱, 对赤泥的改性、综合利用有利。

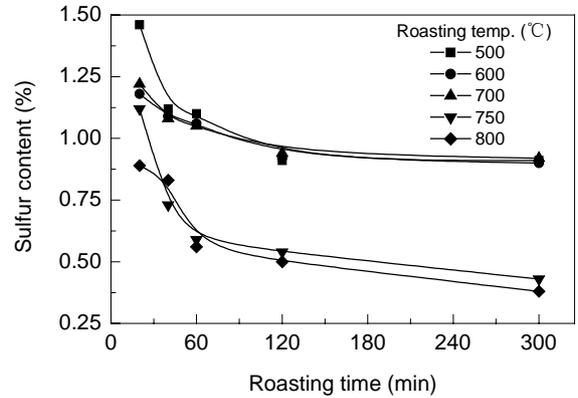


图 2 焙烧时间对焙烧矿脱硫的影响  
Fig.2 Effect of roasting time on sulfur content of roasted ore under different roasting temperatures

### 3.2 焙烧矿微观结构

焙烧矿的 SEM 照片如图 3 所示, 焙烧时间均为 60 min。由图可以看出, 原矿的结晶比较致密, 界面纹理很明显。因此, 溶出反应需要较高的温度才能破坏这种致密的晶体结构, 这也是一水硬铝石矿溶出性能要求较高的原因。铝土矿经焙烧预处理后, 表面出现孔隙和裂纹, 在  $600^\circ C$  焙烧温度下这种现象尤为明显。由于孔隙

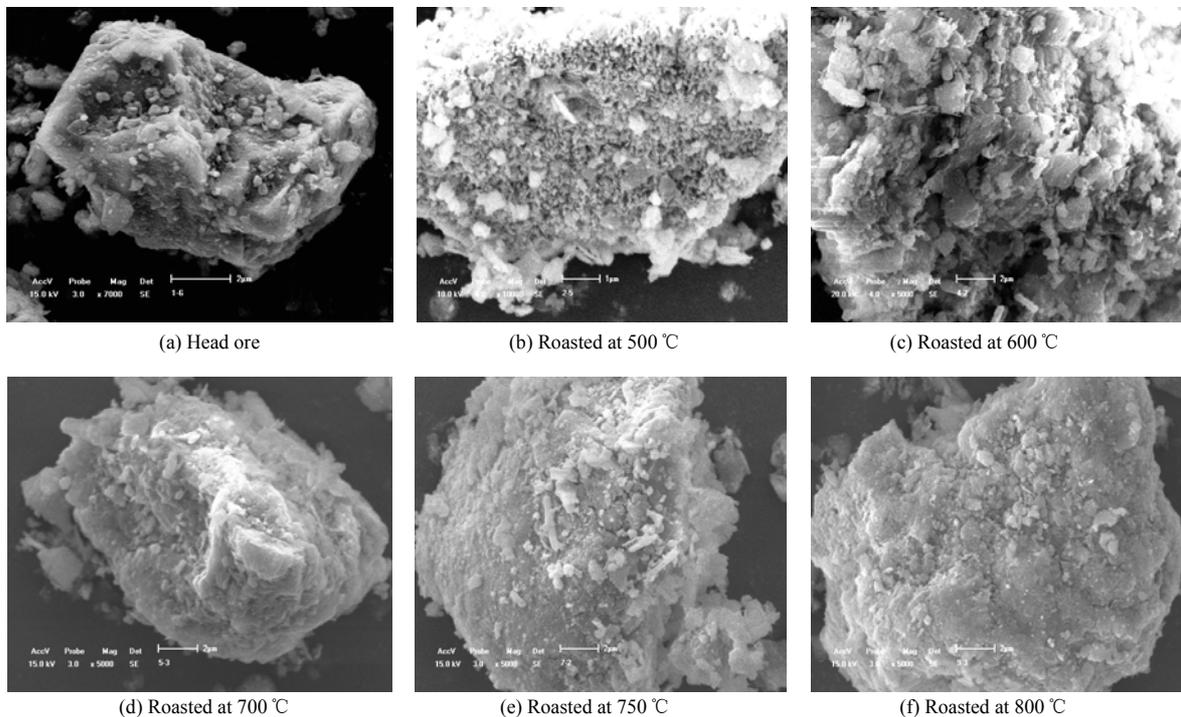


图 3 回转窑不同焙烧温度下一水硬铝石矿的扫描电镜照片  
Fig.3 SEM photos of diaspore ore obtained at different roasting temperatures by rotary kiln

和裂纹的存在,使焙烧矿的比表面积增大.用流动氮气吸附法测定的焙烧矿比表面积如表 2 所示.可以看出,在 600 °C 焙烧温度下,矿石比表面积最大,超过 600 °C 后,比表面积减小.出现此现象的主要原因在于过高的焙烧温度造成铝土矿烧结,过渡形态的氧化铝转变为结构完整的刚玉所致.由于焙烧处理使焙烧矿的比表面积增大,溶出过程中铝土矿与碱液的接触面积增大,使其反应动力学条件更加充分,从而改善其溶出性能.

表 2 焙烧矿样比表面积  
Table 2 Specific surface area of roasted diaspore ore samples (m<sup>2</sup>/g)

Head ore	Roasted ore				
	500 °C	600 °C	700 °C	750 °C	800 °C
0.927	5.172	6.112	4.864	4.323	3.541

### 3.3 焙烧矿溶出性能分析

#### 3.3.1 焙烧温度对焙烧矿溶出性能的影响

考察了不同焙烧条件对焙烧矿溶出性能的影响,溶出时间为 60 min,温度为 200 °C,结果如图 4 所示.由图可见,焙烧温度为 600 °C 时矿石的溶出率从原矿的 81.22% 提高到 98.80%,溶出液分子比相应地从 1.712 降到 1.42.随着焙烧温度继续提高,溶出性能开始下降.焙烧温度达到 750 和 800 °C 时,其比表面积反而开始下降,而且出现烧结现象,所以溶出性能又呈现下降趋势.

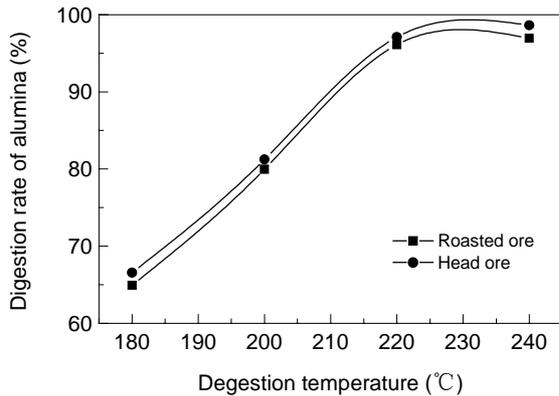


图 5 溶出温度对焙烧矿溶出性能的影响

Fig.5 Effects of digestion temperature on digestion rate of alumina and caustic ratio

## 4 焙烧机理分析

铝土矿中含有黄铁矿等含硫物质,黄铁矿在含氧气氛下焙烧会发生如下系列反应<sup>[11]</sup>:

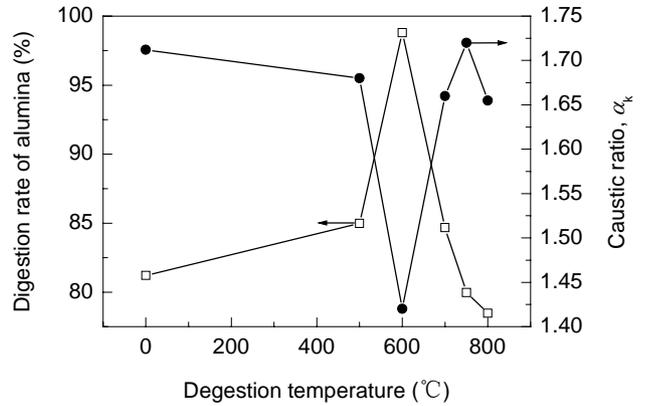
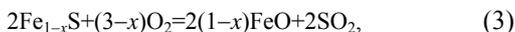
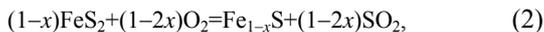


图 4 焙烧温度对氧化铝溶出率的影响

Fig.4 Effect of roasting temperature on digestion rate of alumina

#### 3.3.2 预处理矿的溶出性能

综合考虑焙烧后铝土矿的脱硫效果及工业生产对铝土矿的使用要求,采用焙烧温度为 750 °C、焙烧时间为 1 h,考察溶出温度对焙烧矿溶出性能的影响,结果如图 5.由图可知,在 750 °C 下焙烧 1 h,焙烧矿在溶出温度为 220 °C 附近时的溶出率已达 97.0% 以上,该溶出温度低于我国氧化铝工业生产的溶出温度(260 °C).由此可见,焙烧脱硫预处理不但使铝土矿中的硫含量达到 0.70% 以下的工业生产要求,且起到活化效果,改善了焙烧矿的溶出性能.

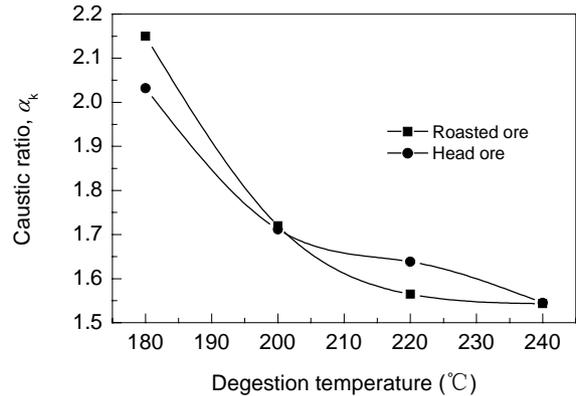


图 6 是不同焙烧条件下焙烧矿的 XRD 分析结果.根据铁元素的形态,含硫铝土矿焙烧主反应可以确定为



由图 6 可知,焙烧过程中铝土矿中的物相发生转变,500 °C 焙烧后,矿石中的氧化铝相从一水硬铝石开始转

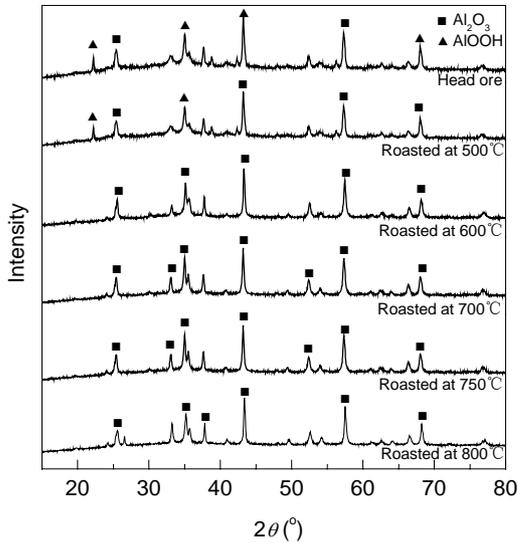
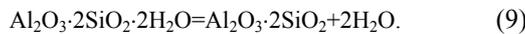


图 6 原矿与不同温度焙烧矿的 XRD 图  
Fig.6 XRD patterns of head ore and roasted ore samples obtained at different temperatures

变为一水硬铝石与刚玉并存, 焙烧温度高于 600 °C 后, 焙烧矿几乎全部转化为过渡态氧化铝. 相变情况可由下式描述:



对焙烧矿的 XRD 结果进行分析计算, 结果如表 3

表 3 焙烧温度与晶体结构参数的关系

Table 3 Relations between roasting temperature and crystal structure parameters

Roasting temperature (°C)	Physical phase	a (nm)	b (nm)	c (nm)	c/a
Head ore	Diaspore	0.440 13	0.941 5	0.284 51	0.646 4
500	Diaspore	0.439 60	0.942 6	0.284 40	0.647 0
	Alumina	0.476 57	0.476 57	1.301 00	2.729 9
600	Alumina	0.476 40	0.476 40	1.300 91	2.731
700	Alumina	0.476 57	0.476 57	1.301 00	2.729 9
750	Alumina	0.476 05	0.476 05	1.299 56	2.729 8
800	Alumina	0.476 07	0.476 07	1.299 50	2.729 6
	Diaspore standard	0.441 0	0.940	0.284	0.644 0
	Pure alumina	0.476 02		1.299 33	2.730

## 5 结论

(1) 采用焙烧脱硫处理我国高硫型铝土矿是可行的, 经过焙烧预处理后, 矿石中的硫含量达到 0.70% 以下. 脱硫焙烧温度 750 °C、焙烧时间 60 min 的预处理条件下, 焙烧矿中硫含量可达到我国氧化铝工业的要求.

(2) 焙烧预处理对矿石的微观结构和物相结构有很大影响, 经过焙烧预处理, 矿石表面孔隙和裂纹明显增加. 虽然随焙烧温度提高矿石的比表面积减小, 但总体上, 焙烧预处理可以使矿石表面结构得以改善, 这对溶出过程十分有利. 过高的焙烧温度会导致铝土矿烧结, 从而引起矿石的溶出性能下降.

(3) 脱硫焙烧温度为 750 °C、焙烧时间为 60 min 条

所示. 可以看出, 活化焙烧后一水硬铝石的点阵常数  $a$ ,  $b$ ,  $c$  均发生明显变化, 晶胞参数  $c/a$  从一水硬铝石的 0.6464 变化为刚玉的 2.730, 这说明一水硬铝石的结构已经发生畸变. 低温活化焙烧后一水硬铝石的晶相没有发生转变. 当焙烧温度达到 500 °C 时, 一水硬铝石开始部分转化为刚玉. 焙烧温度继续升高到 600 °C 时, 一水硬铝石中的氧化铝完全转化为了刚玉. 晶胞由正交晶系  $Pbnm$  的  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6^-$  八面体转变成了三方晶系  $R3c$  的  $\text{AlO}_6^-$  八面体, 即由结晶完整的一水硬铝石转变成了结晶不完整的刚玉, 这从表 3 中相应条件下焙烧矿物相晶格参数与标准晶格参数对比也能得到证实.

相关研究<sup>[12,13]</sup>表明, 当焙烧温度高于 1000 °C 时, 氧化铝才能转变为稳定的无水刚玉. 实验所考察的焙烧温度均低于 1000 °C, 由此推测刚玉结晶不完整, 即为中间过渡态氧化铝. 这些过渡态的氧化铝与刚玉型氧化铝相比具有较高的活性, 这样经过焙烧脱硫预处理后, 铝土矿中硫含量能符合工业使用要求, 同时还具有很好的活性, 对其溶出性能影响也不会很大. 当温度达到 750 °C 时, 矿石中的硫以  $\text{SO}_2$  气体形态脱除, 硫含量达到我国氧化铝生产的工艺要求, 同时矿石中氧化铝的晶体结构也得到了一定程度的改善, 焙烧矿的溶出性能明显好于我国目前氧化铝工业现有的工艺指标.

件下, 焙烧矿在溶出温度为 220 °C 左右时溶出 1 h, 氧化铝溶出率高于 97.0%.

### 参考文献:

- [1] 陈万坤, 彭关才. 一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 112-116.
- [2] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 19-78.
- [3] 王一雍, 张廷安, 陈霞, 等. 微波焙烧对一水硬铝石矿浸出性能的影响 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(2): 317-321.
- [4] 赵恒勤, 杨重愚, 刘航博. 铝土矿预焙烧强化溶出的动力学研究 [J]. 矿产保护与利用, 1998, 6(3): 28-32.
- [5] Padilla R, Vega D, Ruiz M C. Pressure Leaching of Sulfidized Chalcopyrite in Sulfuric Acid-Oxygen Media [J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(1/2): 80-88.
- [6] 刘丕, 吕子剑, 韩中岭. 我国铝土矿预焙烧对拜耳法生产的影响及工业应用的分析 [J]. 轻金属, 1997, (4): 15-18.

- [7] Andrew R H, Suresh K B, Stephen C G. The Surface Chemistry of Bayer Process Solids: A Review [J]. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999, 146(1/3): 359–374.
- [8] 何润德, 胡四春, 黎志英, 等. 用高硫型铝土矿生产氧化铝过程中湿法除硫方法讨论 [J]. *湿法冶金*, 2004, 23(2): 66–68.
- [9] 李小斌, 周秋生, 彭志宏, 等. 活化焙烧一水硬铝石矿增浓溶出过程动力学 [J]. *中南工业大学学报*, 2000, 31(3): 219–221.
- [10] 黄芳, 袁华俊, 李海波. 贵州黑铝土矿溶出性能研究 [J]. *轻金属*, 2005, (11): 9–12.
- [11] Qi Y Q, Li W, Chen H K, et al. Desulfurization of Coal through Pyrolysis in a Fluidized-bed Reactor Under Nitrogen and 0.6% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Atmosphere [J]. *Fuel and Energy Abstracts*, 2004, 45(6): 705–712.
- [12] 王一雍. 一水硬铝石强化溶出过程的基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008. 58–60.
- [13] 陈霞. 焙烧预处理对一水硬铝石矿微观结构和溶出性能 [D]. 沈阳: 东北大学, 2007. 48–50.

## Roasting Pretreatment of High-sulfur Bauxite

LU Guo-zhi, ZHANG Ting-an, BAO Li, DOU Zhi-he, ZHANG Wei-guang

*(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)*

**Abstract:** Roasting pretreatment of high sulfur bauxite was studied using a rotary kiln, and the effects of roasting temperature and roasting time on sulfur content and digestion performance of high sulfur bauxite were examined. Changes of microscopic appearance and crystal structure were analyzed with SEM and XRD techniques. The mechanism of desulphurization and roasting pretreatment was also studied. The experimental results indicate that the sulfur in bauxite was successfully discharged as gas form through roasting, the sulfur content of high sulfur bauxite met the industrial standard under the conditions of 750 °C roasting temperature and 60 min holding time. The digestion rate of alumina was above 97% under the conditions of 220 °C digestion temperature and 60 min holding time.

**Key words:** high-sulfur bauxite; roasting; desulphurization; digestion performance